11 Veröffentlichungsnummer:

0 149 813 A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 84115717.5

(5) Int. Cl.4: C 08 L 101/00

2 Anmeldetag: 18.12.84

30 Priorität: 20.01.84 DE 3401835

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 31.07.85 Patentblatt 85/31

Benannte Vertragsstaaten: BE DE FR GB NL

(1) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft Carl-Bosch-Strasse 38 D-6700 Ludwigshafen(DE) 22 Erfinder: Muench, Volker, Dr. Luitpoldstrasse 114 D-6700 Ludwigshafen(DE)

(7) Erfinder: Hambrecht, Juergen, Dr. Werderstrasse 30 D-6900 Heidelberg(DE)

22 Erfinder: Echte, Adolf, Dr. Leuschnerstrasse 42 D-6700 Ludwigshafen(DE)

(7) Erfinder: illers, Karl Heinz, Dr. Huttenstrasse 20 D-6701 Otterstadt(DE)

(72) Erfinder: Swoboda, Johann, Dr. Neuwiesenstrasse 28 D-6700 Ludwigshafen(DE)

(54) Halogenfreie, flammgeschützte thermoplastische Formmasse.

(5) Die Erfindung betrifft eine halogenfreie, flammgeschützte, thermoplastische Formmase aus einem halogenfreien thermoplastischen Harz (A) und mindestens einer weiteren halogenfreien Komponente.

Das thermoplestische Harz (A) ist in einem Anteil von 30 bis 90 Gew.%, bezogen auf die Formmasse zugegen. Die Formmasse weist als weitere Komponenten 1 bis 50 Gew.%, bezogen auf die Formmasse, eines Phenol/Aldehyd-Harzes (B), 1 bis 50 Gew.%, bezogen die Formmasse, einer Stickstoff enthaltenen organischen Verbindung (C) und 3 bis 50 Gew.%, bezogen auf die Formmasse, einer Phosphor enthaltenden organischen Verbindung (D) auf.

Die Formmasse wird verwendet zur Herstellung flammfest ausgerüsteter Formteile.

Halogenfreie, flammgeschützte thermoplastische Formmasse

Die Erfindung betrifft eine halogenfreie, flammgeschützte thermoplastische Formmasse, die aus einem halogenfreien thermoplastischen Harz 05 und weiteren halogenfreien flammfestmachenden Komponenten aufgebaut ist.

Zum Stand der Technik verweisen wir auf folgende Standardwerke der Literatur über Flammfestausrüstung von Thermoplasten:

- 10 (1) Vogel, "Flammfestmachen von Kunststoffen", Hüthig-Verlag, Heidelberg (1966), Seiten 94 bis 102,
 - (2) Troitzsch, "Brandverhalten von Kunststoffen", Hanser-Verlag, München (1982), Seiten 1 bis 65,
- (3) Hirschler, in "Developments in Polymer Stabilization", Band 5, Editor G. Scott, Applied Science Publischers, London (1982), Seiten 107 bis 151.

Die Flammfestausrüstung von thermoplastischen Kunststoffen ist aus (1), (2) und (3) bekannt. Man weiß auch, daß bei Anwendung verhältnismäßig großer Mengen an Halogen enthaltenden Flammschutzmitteln und unter gleichzeitiger Anwendung von Synergisten, wie Verbindungen des Phosphors, Arsens, Antimons, Wismuts, Bors oder des Zinns Thermoplaste nach dem Beflammen mit einer heißen Flamme nichtbrennend abtropfen und von selbst verlöschen. Ferner ist bekannt, daß dieser Effekt des Selbstverlöschens ohne die Anwendung eines Synergisten erst nach Zugabe einer weitaus größeren Menge an Halogen enthaltenden Flammschutzmitteln eintritt.

Außer der oben angeführten Möglichkeit, thermoplastische Kunststoffe mit Halogen enthaltenden Flammschutzmitteln auszurüsten, gibt es auch die 30 Möglichkeit eines halogenfreien Flammschutzes. So können beispielsweise Mischungen aus Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylen)ether (PPE) und schlagzähmodfiziertem Polystyrol (HIPS) durch Phosphor enthaltende organische Verbindungen flammfest ausgerüstet werden. Bezogen auf HIPS werden 50 bis 60 Gew.Z von PPE + Phosphorverbindungen zugesetzt (vgl. z.B.

- 35 DE-OS 3 019 617, 3 002 792). Ferner ist bekannt, daß Styrolpolymerisate mit recht hohen Mengen (40 bis 50 Gew.%) an Mg(OH)₂ (vgl, EP-PS 52 868), Polyguanaminen (vgl. DE-OS 2 837 378) oder Phosphinsäuren-Melaminaddukten/Dicyandiamid/roter Phosphor-Systemen (vgl. DE-OS 2 827 867) oder Novolak/roter Phosphor-Systemen (vgl. E.N. Peters, A.B. Furtek, D.I.
- 40 Steinbert und D.T. Kwiatkowski, Journal of Fire Retardant Chemistry, Band 7, Seiten 69 bis 71 (1980)) flammfest ausgerüstet werden können. Des weiteren ist bekannt, daß Styrolpolymerisate mit intumeszierenden Flammschutzmittelsystemen, wie Poly(ammoniumphosphat) und einem Harz auf der Vo/Kl

Basis von Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurat (vgl. EP-PS 26 391 und 45 835), oder von 2,6,7-Trioxa-1-phosphabicyclo[2.2.2]-octan-4-methanol-1-oxid/-Melamin (vgl. EP-PS 69 500), oder von Bis(2-hydroxyethyl)phosphat/Melamin/Dipentaerythrit (vgl. US-PS 4 247 435) und mit Melammoniumpentaerythritdiphosphat (vgl. GB-PS 2 028 822) ausgerüstet werden können. In der zit. GB-PS 2 028 822 wird allerdings schon darauf hingewiesen, daß die Wirkung der bekannten Systeme in Styrolpolymerisaten nur mäßig ist. Schließlich werden Phenol/Formaldehyd-Harze in der DE-OS 3 025 139 als wenig wirksam bei der Flammfestmachung von Thermoplasten beschrieben.

Die Anwendung von halogenfreien Flammschutzmitteln, wie dies vorstehend aufgezeigt wurde, bringt, wie sich in umfangreichen Versuchsreihen gezeigt hat, bisher keine durchschlagende Verbesserung. So werden zur Ausrüstung zahlreicher Thermoplaste große Mengen an Flammschutzmitteln benötigt. Oder aber ein Flammschutzmittelsystem wirkt in bestimmten Thermoplasten, in anderen dagegen überhaupt nicht. Ferner bewirken bestimmte Komponenten dieser Systeme eine zu starke Erhöhung der Fließfähigkeit und eine drastische Erniedrigung der Wärmeformbeständigkeit. Fast alle halogenfreien Flammschutzmittelsysteme sind mit den auszurüstenden Thermoplasten völlig unverträglich und führen zur Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften, und zumeist tropfen die halogenfrei flammfest ausgerüsteten Formmassen beim Beflammen ab.

Es bestand daher die Aufgabe, ein halogenfreies Flammschutzsystem zu entvickeln, bei dem die vorstehend genannten Nachteile nicht auftraten. Dieses halogenfreie Flammschutzmittelsystem sollte außerdem auch in solchen
Thermoplasten, welche sich bisher nur sehr schwer oder gar nicht halogenfrei flammfest ausrüsten ließen, das Erreichen der Einstufungen UL 94 V 1
und UL 94 VO bewirken.

Zusätzlich sollte das halogenfreie Flammschutzmittelsystem das brennende und auch das nichtbrennende Abtropfen beflammter Formmassen verhindern.

Die Aufgabe wird gelöst durch eine halogenfreie, flammgeschützte, thermo-35 plastische Formmasse, bestehend aus

mindestens einem halogenfreien thermoplastischen Harz (A) und mindestens einer weiteren halogenfreien Komponente

40 dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Harz (A) in einem Anteil von 30 bis 90 Gew.X, bezogen auf die Formmasse aus A + B + C + D, zugegen ist, und daß sie als weitere Komponenten

- (B) 1 bis 50 Gew.7, bezogen auf die Formmasse aus A + B + C + D, mindestens eines Phenol/Aldehyd-Harzes,
- (C) 1 bis 50 Gew.Z, bezogen auf die Formmasse aus A + B + C + D, mindestens einer Stickstoff enthaltenden organischen Verbindung

und

(D) 3 bis 50 Gew.Z, bezogen auf die Formmasse aus A + B + C + D, mindestens einer Phosphor enthaltenden organischen Verbindung aufweist.

Nachstehend wird der Aufbau der erfindungsgemäßen Formmasse aus den Komponenten und deren Herstellung beschrieben.

Am Aufbau der Formmasse sind die Komponenten A bis D, beteiligt. D.h. die Summe dieser 4 Komponenten beträgt jeweils 100. Jede der Komponenten A bis D ist an sich bekannt. Neu und erfinderisch ist der Vorschlag, die Komponenten B + C + D als intumeszierendes System in Verbindung mit thermoplastischen Harzen, A, anzuwenden, um zu halogenfreien, flammgeschützten Formmassen zu gelangen.

Die erfindungsgemäße Formmasse besteht zu

- 5 bis 95 Gew.Z, insbesondere 30 bis 90 Gew.Z und vorzugsweise 65 bis
 75 Gew.Z der Komponente A
 - 2. 1 bis 50 Gew.Z, insbesondere 5 bis 25 Gew.Z und vorzugsweise 8 bis 12 Gew.Z der Komponente B
- 30 3. 1 bis 50 Gew.Z, insbesondere 5 bis 25 Gew.Z und vorzugsweise 8 bis 12 Gew.Z der Komponente C

und

35 4. 3 bis 50 Gew. %, insbesodere 5 bis 25 Gew. % und vorzugsweise 8 bis 12 Gew. % der Komponente D.

Vorzugsweise werden von den das halogenfreie Flammschutzmittelsystem ausmachenden Komponenten B, C und D jeweils gleiche Mengen angewendet. Die

40 Mengen der vorstehend genannten Komponenten A bis D, beziehen sich jeweils auf die Formmasse aus A + B + C + D (= 100 %).

Komponente A

Die Komponente A der erfindungsgemäßen Formmasse stellt wenigstens ein halogenfreies thermoplastisches, handelsübliches, gegegebenenfalls schlagzäh modifiziertes Harz dar. Dieses Harz kann ein Homo- oder Copolymerisat eines thermoplastischen Kumststoffes sein. Es können auch Mischungen verschiedener thermoplastischer Kumststoffe, die nachstehend aufgeführt sind, verwendet werden. Als thermoplastische Kumststoffe kommen in Betracht: Poly(ethylen), Poly(propylen), Poly(isobutylen), Poly(styrol),

10 Copolymerisate des Styrols mit Acrylnitril, mit Maleinsäureanhydrid, mit Maleinsäureestern und mit Acrylsäureestern, welche gegebenenfalls mit Kautschuk schlagzäh modifiziert sind. Ferner sind geeignet Copolymerisate des Acrylnitrils mit Achylstyrol, welche gegebenenfalls mit Kautschuk schlagzäh modifiziert sind. Es kommen ferner in Betracht als Thermoplaste: Poly(amide), Poly(ester), Poly(urethane), Poly(oxyalkylene), Poly(carbonate) und Poly(methylmethacrylat).

Homopolymerisate A₁
Bevorzugt eingesetzt werden von den Homopolymerisaten Poly(styrole) (A₁),

20 wobei der Styrolbestandteil zur Verbesserung der Wärmeformbeständigkeit
ganz oder teilweise durch kernalkyliertes Styrol, z.B. p-Methylstyrol,
ersetzt sein kaun.

Copolymerisate A₂
25 Besonders bevorzugt eingesetzt werden Copolymerisate des Styrols mit
Acrylnitril (A₂), Maleinsäureanhydrid, Maleinsäureestern und mit Acrylsäureestern.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Formmasse werden von diesen

30 Copolymerisaten ganz besonders bevorzugt Styrol/Acrylnitril-Copolymerisate (A₂) angewendet; diese bestehen aus 1 bis 50 Gew.Z Acrylnitril (a₂) und 50 bis 99 Gew.Z Styrol (a₁). Der Styrolbestandteil kann, um die Wärmeformbeständigkeit zu verbessern, ganz oder teilweise durch kernalkyliertes Styrol ersetzt sein. Styrol/Acrylnitril-Copolymerisate (A₂) sind im

35 Handel erhältlich und können z.B. nach der Lehre der DE-AS 1 001 001 bzw. DE-PS 1 003 436 hergestellt werden. Der Molekulargewichtsbereich der Copolymerisate kann M_W = 10⁵ bis M_W = 2,5 . 10⁵ (Gewichtsmittel M_W aus Lichtstreuung) betragen.

40 Das zur Schlagzähmodifizierung der Komponente A der erfindungsgemäßen Formmasse eingesetzte Elastomer kann ein ungepfropfter Kautschuk (a_3) oder ein gepfropfter Kautschuk (a_4) sein.

Der Kautschuk (a₃) soll eine Glastemperatur (nach K.H. Illers und H. Breuer, Kolloid-Zeitschrift 176, (1961) Seite 110) haben die unter 0°C liegt. Als Kautschuk kommen beispielsweise in Frage: Polybutadien (vgl. DE-OS 1 420 775 und DE-OS 1 495 089). Copolymerisate aus Butadien und Styrol (vgl. Brit. Patent 649 166), Copolymerisate aus Butadien und Styrol, Polyacrylester, die gegebenenfalls vernetzt sein können (vgl. DE-OS 1 138 921, DE-AS 1 224 486 oder DE-AS 1 260 135), sowie Copolymerisate aus Acrylsäureester und Butadien (vgl. DE-AS 1 238 207), ferner Elastomere von Copolymerisaten aus Acrylsäureestern mit Styrol, Acrylnitril und Vinylethern und Copolymerisate aus Ethylen und einem nicht konjugierten Dien (EPDM-Kautschuke).

Zur Schlagzähmodifizierung von Homopolymerisaten (HIPS) wird besonders bevorzugt Polybutadien (a3) eingesetzt, und zwar in Mengen von 2 bis 20 Gew.Z, vorzugsweise aber in Mengen von 3 bis 10 Gew.Z, bezogen auf die Komponente A1.

Zur Herstellung von insbesondere schlagzähen Copolymerisaten A₂ benötigt man gepfropfte Kautschuke, bevorzugt auf Basis von Polybutadien (a₄). Als solche kommen in Frage Pfropfmischpolymerisate, welche in Anteilen von 5 bis 50 Gew.Z, insbesondere von 10 bis 45 Gew.Z, jeweils bezogen auf die Komponente A₂ angewendet werden.

Diese Pfropfmischpolymerisate sind aufgebaut aus 10 bis 50 Gew.%, vorzugs25 weise 15 bis 45 Gew.% eines Gemisches aus mindestens einem vinylaromatischen Monomeren (a₁), das bis zu 12 Kohlenstoffatome enthält, und 0,1 bis
25 Gew.%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.% mindestens eines (Meth)acrylsäureesters und/oder von Acrylnitril (a₂) als Pfropfhülle, auf 50 bis
90 Gew.%, insbesondere 50 bis 75 Gew.% einer elastomeren Pfropfgrundlage
30 [Kautschukkomponente (a₃)], die gegebenenfalls vernetzt sein kann. Die
vinylaromatischen Pfropfmonomeren (a₁) sind Styrol, «-Methylstyrol
und/oder kernalkyliertes Styrole mit bis zu 12 C-Atomen; als Monomere (a₂) kommen (Meth)acrylsäureester von Alkanolen mit bis zu
8 C-Atomen, sowie Acrylnitril oder Mischungen davon in Betracht.

Die Herstellung der Pfropfmischpolymerisate (a_4) ist an sich bekannt. Sie können z.B. hergestellt werden durch Polymerisation eines Gemisches von Styrol und Acrylnitril und/oder (Meth)acrylaten in Gegenwart eines Kautschuks.

Als Pfropfkautschuke (a4) kommen somit in Frage:

- 84a: 75 % Polybutadienkautschuk, gepfropft mit 25 % Styrol/Acrylnitril im Verhältnis (90/10)
- 05 a_{4b}: 75 % Polybutadienkautschuk, gepfropft mit 25 % Styrol/Acrylnitril im Verhältnis (83/17)
 - 84c: 75 % Polybutadienkautschuk, gepfropft mit 25 % Styrol/Acrylnitril im Verhältnis (75/25)
- a_{4d}: 75 % Polybutadienkautschuk, gepfropft mit 25 % Styrol/Acrylnitril im
 Verhältnis (70/30)
 - a4e: 75 % eines Kautschuks aus 60 Teilen Acrylsäurebutylester und 40 Teilen Butadien, gepfropft mit 25 % Styrol/Acrylnitril im Verhältnis (70/30)
- a_{4f}: 75 % Polybutadienkautschuk, gepfropft mit 25 % Styrol/Acryluitril im Verhältnis (70/30)
 - a4g: 60 % Polybutadienkautschuk, gepfropft mit 40 % Styrol/Acrylnitril im Verhältnis (65/35)
 - a_{4h}: 60 % Kautschuk, bestehend aus Butylacrylat und Dicyclopentadienylacrylat im Verhältnis (98/2), gepfropft mit 40 % Styrol/Acrylnitril im Verhältnis (75/25)
 - a₄₁: 75 % Kautschuk, bestehend aus Butylacrylat, 1,3-Butadien und Vinylmethylether im Verhältnis (57/38,4/4,5), gepfropft mit 25 % Styrol/Acrylnitril im Verhältnis (70/30).
- 25 Beonders bevorzugt eingesetzt wird (a_{4g}) .

In den erfindungsgemäßen Formmassen besonders bevorzugt eingesetzte Mischungen aus Komponente A₁ oder A₂ und Kautschuken a₃ oder a₄ sind demnach schlagzäh modifiziertes Poly(styrol) (A₃), schlagzäh modifizierte Styrol/Acrylnitril-Copolymerisate (A₄) und Acrylnitril-Butadien-Styrol--Pfropfcopolymerisate (ABS) (A₅).

Komponente B

20

40

35 Bei der Komponente B der erfindungsgemäßen Formmasse handelt es sich um Phenol/Aldehyd-Harze, welche bekanntermaßen durch die Kondensation von Phenolen und Aldehyden hergestellt werden können. Besonders bevorzugt eingesetzt werden Novolake mit zahlenmittleren Molgewichten Mn von 500 bis 2000.

Thre Darstellung wird beispielsweise in Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Band 14, Teilband 2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963, Seite 201 ff oder in Sørensen und Campbell, "Preparative Methods of Poly-

mer Chemistry", Interscience Publishers, New York, 1968 und thermodynamische Eigenschaften von Novolak/Polymermischungen von Fahrenholtz und Kwei in Macromolecules, Band 14, Seiten 1076 bis 1079 (1981), beschrieben.

05 Zur Darstellung von Novolaken eignen sich Aldehyde (b_1) der allgemeinen Formel (I)

$$R^1$$
-CHO (I),

worin R¹ = H, C₁-C₁₀-Alkyl, Cycloalkyl, oder C₆-C₁₂-Aryl- oder w-Aryl-C₁-C₃-Alkyl. Genannt seien beispielsweise Formaldehyd, Acetaldehyd, n-Propanal, n-Butanal, i-Propanal, 1-Butylaldehyd, 3-Methyl-n-butanal, Benzaldehyd, p-Tolylaldehyd, 2-Phenylacetaldehyd, u.a. ist auch die Verwendung von Furfurylaldehyd denkbar. Besonders bevorzugt eingesetzt wird Formaldehyd.

Geeignet sind Phenole (b2) der allgemeinen Formel (II)

worin
R² und R⁶ Wasserstoffatome bezeichnen und R³, R⁴ und R⁵ wahlweise gleich
Wasserstoff- oder C₁-C₂₀-Alkyl-, Cycloalkyl-, C₆-C₁₀-Aryl-, C₁-C₆-Alkoxi-, Cycloalkoxi-, C₆-C₁₀-Phenoxi-, Hydroxi-, Carbonyl-, Carboxi-,
Cyano-, C₁-C₆-Alkylester-, C₆-C₁₀-Arylester-, Sulfonsäure-, Sulfonsäureamid-, C₁-C₆-Sulfonsäurealkylester-, C₆-C₁₀-Sulfonsäureester-, C₁-C₆30 -Alkyl- oder C₆-C₁₀-Arylphosphinsäure- und ihren C₁-C₆-Alkyl- oder C₆-C₁₀Arylestern, Phosphonsäure- und ihren Mono- und Di-C₁-C₆-Alkyl- oder
C₆-C₁₀-Arylestern, O-Phosphorsäure- und ihren Mono- und Di-C₁-C₆-Alkyloder -C₆-C₁₀-Arylestern, -Aryl-C₁-C₆-Alkyl- sein können, oder worin R²
und R⁴ Wasserstoffatome bezeichnen und R³, R⁵ und R⁶ gleich den oben genannten Resten sein können.

Charakteristische Beispiele für (b₂) sind, ohne damit eine Einschränkung zu treffen, Phenol, o-Kresol, m-Kresol, p-Kresol, 2,5-Dimethyl-, 3,5-Dimethyl-, 2,3,5-Trimethyl-, 3,4,5-Trimethyl-, p-t-Butyl-, p-n-Octyl-, p-Stearyl-, p-Phenyl-, p-(2-Phenylethyl)-, o-Isopropyl-, p-Isopropyl-, m-Isopropyl-, p-Methoxi- und p-Phenoxiphenol, Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon, Salicylaldehyd, Salicylsäure, p-Hydroxibenzoesäure, p-Hydroxibenzoesäure, p-Hydroxibenzoesäure, p-Hydroxibenzoesäure, p-Cyano- und

o-Cyanophenol, p-Hydroxibenzolsulfonsäure, -sulfonsäurezmid und -sulfonsäurecyclohexylester, 4-Hydroxiphenylphenylphosphinsäure und -phenylphosphinsäuremethylester, 4-Hydroxiphenylphosphonsäure, -phosphonsäureethylester und -phosphonsäurediphenylester sowie zahlreiche andere Phenole.

Bevorzugt eingesetzt werden Phenol, o-Kresol, m-Kresol, p-Kresol, p-t-Butylphenol und o-t-Butylphenol und p-Octylphenol.

Es können aber auch Gemische aus diesen Phenolen eingesetzt werden.

- 8 -

10 Bevorzugt eingesetzte Novolake (B) sind demnach, ohne damit eine Einschränkung zu treffen:

B: Phenol/Formaldehyd-Novolak,

B2: o-Kresol/Formaldehyd-Novolak,

15 B3: m-Kresol/Formaldehyd-Novolak,

BA: t-Butylphenol/Formaldehyd-Novolak,

Bs: p-Octylphenol/Formaldehyd-Novolak,

B6: p-Cyanophenol/Formaldehyd-Novolak.

20 Besonders bevorzugt eingesetzt wird B5.

Beispiele für bevorzugt eingesetzte Novolake aus Gemischen von Phenolen (b_2) sind in der Tabelle laufgeführt. Diese Aufzählung soll keine Einschränkung beinhalten.

Die Zusammensetzung der Mischungen der Phenole ist nicht kristisch und kann innerhalb der angegebenen Grenzen variieren. Es gilt für die Berechnung einer Zusammensetzung:

 $\sum Mol. \% = 100$

30

Bevorzugt eingesetzt werden (B_{11}) und (B_{15}) . Ganz besonders bevorzugt eingesetzt werden in Formaldehyd-Novolak (B_{11}) und (B_{15}) der Zusammensetzung:

60 bis 70 Mol.7 o-Kresol + 15 bis 20 Mol.7 m-Kresol + 10 bis 20 Mol.7 p-t-Butylphenol oder p-Kresol

Komponente C

Bei der Komponente C der erfindungsgemäßen Formmasse handelt es sich um

10 eine Stickstoff enthaltende organische Verbindung aus der Gruppe der Triazine, Triazolidine, Harnstoffe, Guanidine, Guanamine, Aminosäuren und
Peptide sowie den Salzen und deren Derivaten. Bevorzugt eingesetzt werden
Triazinderivate. Besonders bevorzugt wird Melamin (C₁).

15 Komponente D

Die Komponente D der erfindungsgemäßen Formmasse stellt Phosphor enthaltende organische Verbindungen dar aus der Gruppe der Phosphine, Phosphinoxide, Phosphinigsäuren, Phosphite, Phosphonsäuren, Phosphine, Phosphinesäuresmide, Phosphonsäuresmide, Phosphonsäuresmide, Phosphonsäuresmide, Phosphonsäuresmide, Phosphonsäuresmide, Phosphonsäurester und dicyclische Phosphite, Phosphonsäureester, Phosphorsäureester, Hypophosphite und Hypodiphosphite, Wie beispielsweise Methylneopentylphosphit, Pentaerythritdiethyldiphosphit, Methylneopentylphosphonat, Phenylneopentylphosphat, Pentaerythritdiphosphit, Phenyldiphosphat, Dicyclopentylhypodiphosphat, Dineopentylhypophosphit, Phenylbrenzkatechinphosphit, Ethylbrenzkatechinphosphat, Dibrenzkatechinhypodiphosphat. Es können aber auch oligomere Pentaerythritphosphite, -phosphate und -phosphonate gemäß EP-PS 8 486 der all-gemeinen Formeln (III), (IV) und (V) angewendet werden:

$$(X)_{m}$$

$$(X)_{m}$$

$$(X)_{m}$$

$$(X)_{m}$$

$$P = 0 \text{ oder 1 und}$$

$$(X)_{m}$$

$$P = 0 \text{ oder 1 und}$$

$$(X)_{m}$$

$$P = 0 \text{ oder 1 und}$$

n = 2 bis 500

10
$$(IV) \leftarrow P \left\langle \begin{matrix} (X)_m \\ 0 \end{matrix} \right\rangle \begin{matrix} (X)_m \\ P-R^7 \rightarrow n \end{matrix} ,$$

mit m = 0 oder 1 undn = 2 bis 500

15 (V)
$$(CH_3O) \times \frac{0}{cH_3O} = \frac{0}{cH_2O} \times \frac{0}{cH_2O} = \frac{0}{cH_2O} = \frac{0}{cH_2O} = \frac{0}{cH_3O} = \frac{0}{cH_3O}$$

20 worin
$$R^7 = - \{cH_2 \rightarrow \}_2$$

 $- \{cH_2 \rightarrow \}_3$

30

$$\bigcirc$$

mit p = 0 bis 4 und $R^8 = C_1 - bis C_4 - Alkyl$

In allen vorstehenden Formeln kamn n eine ganze Zahl von 2 bis 500, vorzugsweise aber von 10 bis 250 sein, X stellt ein Sauerstoff- oder Schwefelatom dar, und x ist gleich 0 bis 1. Ferner können halogenfreie Umsetzumgsprodukte von PCl₃ oder POCl₃ mit Gemischen von polyfunktionellen Alkoholen wie Glykol, Glycerin, 1,2,3,4-Tetrahydroxibutan und anderen monofunktionellen Alkoholen und Phenolen, eingesetzt werden.

- 12 -

Besonders bevorzugt eingesetzt werden Methyl-(D_1) und Phenylneopentylphosphonat (D_2) sowie Pentaerythritdiphenyldiphosphat (D_3) und Antiblaze 19^(R) von Mobil (D_4).

Komponente E

05

10

30

35

40

Die erfindungsgemäßen Formmassen können gegebenenfalls übliche Zusatzstoffe enthalten. Als Zusatzstoffe kommen bekannte und bewährte Stabilisatoren, wie sterisch gehinderte Phenole und organische Phosphite in Betracht, die in üblichen Mengen von jeweils 0,01 bis 0,5 Gew.Z, bezogen
auf die Formmasse aus A, B, C + D, eingesetzt werden. Ferner können Schwefel und/oder Schwefel enthaltende Stabilisatoren wie Dithiocarbamatkomplexe, Xantogensäuresalze, Thiazole und Zinksalze von Mercaptobenzimidazolen in üblichen Mengen von jeweils 0,01 bis 0,5 Gew.Z, bezogen auf die
Gesamtmischung eingesetzt werden.

Ferner sind anwendbar Füllstoffe, Farbpigmente, Gleitmittel, Weichmacher, Antistatika oder Treibmittel, weitere metallfreie Synergisten, wie Triphenylphosphat, Triphenylphosphinoxid in üblichen, dem Fachmann bekamten Mengen. Die Einarbeitung der erfindungsgemäßen flammhemmenden Masse sowie der eventuell verwendeten Zusatzstoffe kann nach einem geeigneten und bekannten Mischverfahren, z.B. in Extrudern, Knetern oder Walzen erfolgen.

Insbesondere können die Komponenten B, C und D der erfindungsgemäßen, flammhemmenden Masse getrennt in Form von Pulvern oder in Form einer pulverisierten Mischung oder als Konzentrat in dem (gewünschten) Thermoplasten (Komponente A) in einen weiteren Teil des Thermoplasten eingearbeitet werden, um die beabsichtigte Zusammensetzung zu erzielen.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können durch Spritzgießen oder Strangpressen zu selbstverlöschenden Formkörpern oder Profilen verarbeitet werden.

Die erfindungsgemäßen Formmassen besitzen neben der Eigenschaft der Selbstverlöschung eine gute Wärmeformbeständigkeit und eine gute Fließfähigkeit und kein Abtropfen nach der Beflammung.

10

25

Die Formmasse zeichnet sich insbesondere dadurch aus, daß sich auch Styrol-(Co)Polymerisate und schlagzäh modifizierte Styrol-(Co)Polymerisate mit praktikablen Mengen halogenfrei flammfest ausrüsten lassen. Das Zustandekommen des flammhemmenden Effektes durch das System B + C + D bei den gesamten Thermoplasten ist überraschend, weil bekannte flammhemmende Systeme bei den genannten Thermoplasten keine Wirkung aufweisen und weil insbesondere die Einzelkomponenten B, C oder D der erfindungsgemäßen Formmasse selbst in den für die Praxis prohibitiv hohen Zuschlagsmengen keinerlei flammhemmende Wirkung zeigen.

Die in den Beispielen und Vergleichsversuchen erwähnten Brandtests wurden wie folgt durchgeführt:

Die Flammschutzprüfung erfolgt im vertikalen Brandtest nach den Vorschriften der Underwriter Laboratories zwecks Einordnung in eine der Brandklassen 94 VO, 94 V1 oder 94 V2.

Die Einstufung eines flammgeschützten Thermoplasten in die Brandklasse UL 94 VO erfolgt, wenn folgende Kriterien erfüllt sind: Bei einem Satz von 5 Proben der Abmessungen 127 x 12,7 x 3,16 mm dürfen alle Proben nach zweimaliger Beflammung von 10 Sek. Zeitdauer mit einer offenen Flamme (Höhe 19 mm) nicht länger als 10 Sek. nachbrennen. Die Summe der Nachbrennzeiten bei 10 Beflammungen von 5 Proben darf nicht größer sein als 50 Sek. Es darf kein brennendes Abtropfen, vollständiges Abbrennen oder ein Nachglühen von länger als 30 Sek. erfolgen. Die Einstufung in die Brandklasse UL 94 V1 erfordert, daß die Nachbrennzeiten nicht länger als 30 Sek. sind und daß die Summe der Nachbrennzeiten von 10 Beflammungen von 5 Proben nicht größer als 250 Sek. ist. Das Nachglühen darf nie länger als 60 Sek. dauern. Die übrigen Kriterien sind identisch mit den oben erwähnten. Eine Einstufung in die Brandklasse UL 94 V2 erfolgt dann, wenn es bei Erfüllung der übrigen Kriterien zur Einstufung UL 94 V1 zu brennendem Abtropfen kommt.

Für die Durchführung von Versuchen wurden die nachstehend beschriebenen 35 Stoffe hergestellt, bzw. verwendet.

Komponente A (am Schluß ist die in der Tabelle 2 gnannte Abkürzung angegeben z.B. für Produkt Al = SAN-1)

40 1. Styrol-Acrylnitril-Copolymerisat (= SAN) mit 25 Gew.% Acrylnitril; Viskositätszahl VZ = 101 (alle VZ-Angaben beziehen sich auf Werte, die in 0,5 % Ziger Lösung in Dimethylformamid bei 25°C gemessen wurden) = SAN-1;

- SAN mit 35 Z Acrylnitril; VZ = 104 = SAN-2;
- 3. SAN mit 35 % Acrylnitril; VZ = 80 = SAN-3;
- 05 4. Polybutadienkautschuk (60 %), gepfropft mit 40 % Styrol/Acrylnitril im Verhältnis (65/35) (a_{4g}) = PB 900;
 - 5. Schlagzäh modifiziertes SAN-3 mit 45 % PB 900 = ABS-45;
- 10 6. Schlagzäh modifiziertes SAN-3 mit 20 % PB 900 = ABS-20;

Komponente B (Abkürzung in der Tabelle 2 in (), z.B. (B11).

gemischter Novolak (B11)

15

11,34 kg o-Kresol, 2,754 kg m-Kresol und 2,925 kg p-t-Butylphenol, 5,392 kg Formalin (37 Zig in Wasser), 314 g Oxalsäure x 2H₂O und 540 g CH₃OH werden in 30 l Wasser gemischt und 24 h bei 95 bis 97°C gerührt. Nach 24 h wird die obere, wäßrige Phase abgehebert und die untere Phase mit 10 l Wasser gewaschen. Die untere, produkthaltige Phase wird abgelassen und die Lösungsmittel und ein Teil der leichtflüchtigen Phenole im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Die verbleibende Schmelze wird bei 150°C und 0,2 bis 0,4 mbar von restlichem Phenol befreit. Die Schmelze wird auf einem Blech abgekühlt, zerkleinert und gemahlen.

25

Ausbeute: 10,3 kg

Analyse: C 80,0 %, H 4,7 %; O 13,3 %;

30 Molgewicht (dampfdruckosmometrisch in Aceton): 700; gemischter Novolak (B₁₅)

Der Novolak (B₁₅) wird nach analoger Vorschrift aus 63,18 kg p-Kresol, 82,62 kg m-Kresol, 340,2 kg o-Kresol und 320,4 kg Formalin (40 Zig in Wasser) unter Zusatz von 10 kg Oxalsäure und 35 kg CH₃OH hergestellt.

Ausbeute: 400 kg;

Molgewicht (dampfdruckosmometrisch in Aceton): 1000;

40 Komponente C

Melamin (C1) (Handelsprodukt.)

Komponente D

POOR PETTENBERGITECUSIC

Methylneopentylphosphonat (D₁)

Zu einer Vorlage aus 104 g (= 1 Mol) Neopentylglykol und 200 g (= 2,5 Mol) Pyridin in 500 ml Dioxan werden bei 30°C eine Lösung von 133 g (= 1 Mol) Methylphosphonsäuredichlorid in 100 ml Dioxan zugetropft. Anschließend wird 2 h am Rückfluß gekocht, abgekühlt, vom ausgefallenen Pyridiniumhydrochlorid abfiltriert und das Filtrat im Wasserstrahlvakuum erst bei 80°C dann bei 120°C eingedampft. Das Rohprodukt wird mit Diethylether gewaschen und aus Essigsäureethylether umkristallisiert.

Phenylneopentylphosphonat (D₂)

Die Verbindung wird analog zu Methylneopentylphosphonat aus 104 g (= 1 Mol) Neopentylglykol, 200 g (= 2,5 Mol) Pyridin und 145 g (= 1 Mol) Phenylphosphonsäuredichlorid in Dioxan hergestellt. Von der obigen Darstellung abweichend wird das Produkt mit Wasser gewaschen und aus Methylcyclohexan umkristallisiert.

Ausbeute: 182 g Phenylneopentylphosphonat; Fp. 109-111°C;

3. Pentaerythritdiphenyldiphosphat (D₃)

136 g Pentaerythrit wird über einen dosierbaren Pulvertrichter in
500 ml POCl₃ eingetragen und auf 100°C erhitzt. Im Laufe von 30 bis
45 Min. löst sich der Alkohol unter HCl-Entwicklung auf. Anschließend beginnt Pentaerythrit-diphosphorchloridat auszukristallisieren.

Der Hauptteil des POCl₃ wird im Vakuum abdestilliert. Die verbleibenden Kristalle werden mit Methylenchlorid gewaschen. Das Esterchlorid
(250 g) und 220 g Phenol werden zusammen mit 200 ml Triethylamin in
2 l Methylenchlorid am Rückfluß erhitzt. Das Methylenchlorid wird
abdestilliert und der Rückstand mit einer Mischung aus Wasser und
Methylenchlorid extrahiert. Die Methylenchloridlösung wird abgetremt, getrocknet und eingedampft.

Ausbeute: 288 g = 70 %.

15

20

20

35

4. Handelsprodukt Antiblaze 19(R) von Mobil (D4)

Zu Vergleichszwecken wurden eingesetzt:

05 1. Xylol/Formaldehyd-Harz (XFH)

Für die Durchführung von Vergleichsversuchen wurde ein sauerstoffarmes Kylol/Formaldehyd-Harz nach US-PS 4 082 728 mit einem Sauerstoffgehalt m 1 Gew.7 aus Kylol und Paraformaldehyd in Gegenwart von konzentrierter H₂SO₄ hergestellt. Wie durch kernresonanzspektroskopische Untersuchungen nachgewiesen werden konnte, enthielt das Polymere ausschließlich Methylenbrücken und keine Dimethyletherbrücken (-CH₂-O-CH₂).

- Analyse: 0,4 % 0;
 Molgewicht (dampfdruckosmometrisch in Toluol): 1100;
 - Poly(ammoniumphosphat) (Exolith^(R), Hoechst oder Phoschek^(R) P/30, Monsanto) gemäß EP-PS 26 391;
 - 3. Bis(2-hydroxyethyl)phosphat gemäß DE-OS 2 928 349;
 - 4. Melaminphosphat gemäß EP-PS 69 500;
- Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen und Vergleichsver-30 suchen näher erläutert. Die in den Beispielen und Vergleichsversuchen genannten Teile und Prozente beziehen sich, sofern nicht anderes vermerkt ist, auf das Gewicht der jeweils betrachteten Gesamtmischung.

Beispiele 1 bis 14 und Vergleichsversuche 15 bis 38

Die in der Tabelle 2 angegebenen Mengen in Gew.Z an Komponenten der erfindungsgemäßen Masse und gegebenenfalls weitere Zusätze wurden in einem Fluidmischer der Fa. Henschel, Kassel, bei 40°C vermengt. Das Gemisch aus diesen Komponenten wurde dann mit den in der Tabelle 2 angegebenen Mengen an thermoplastischen oder schlagzäh modifizierten thermoplastischen Harzen auf einem Extruder bei 230°C aufgeschmolzen, homogenisiert und anschließend granuliert.

Beispiel Nr.								
		Копро	Komponenten		B + C + D	Einstu-	Abtropfen	
	A (Gew.Z)	B (Gew.Z)	c (Gew.X)	D (Gew.X)	(Gew.X)	rung nach UL 94	nicht bren- nend	brennend
(erfindungs- gemäß)	- 42							
	SAN-1 76	B ₁₁ 8	ບິສ	ا 8	76	12	. 1	
2	SAN-1	8,1	ပ်	Ď,		T .	urau	nein
	73	9	¹ 6	6	27	00	nein	a) ou
3	SAN-2	B	ပ်	Dı		2		II TOIT
	9/	.	໌ထ	້ &	24	Λ0	nein	n tu
4	SAN-3	B. 1	ບົ	Ď,				
	76	8	໌ ໝ	1 &	24	NO NO	nein	netn
5	SAN-3	B _{1.1}	₂	D_{Δ}				
	65	12	10	10	35	ΛO	nein	r tou
9	ABS-20	BII	ပ်	D,		:		II TON
	77,5	7,5	7,5	7,5	22,5	VI	nein	netn
7	ABS-20	B _{1.1}	<u>ن</u>	D,	•	!		
	73	•	6	76	27	80	nein	n or
œ	ABS-20	B11	ن	D,				
	70	0	• 01	10	30	V1	nein	nefn
6	ABS-20	B _{1.1}	5	D3				
	72	01	6		28	ON ON	nefn	no to
10	ABS-20	B ₁₅	ပ်	Ď				
	72	01	, 6	, 6	28	OA	nefa	

•
Ø
ũ
H
Ξ
ဥ
Ε.
2
ø,
-
Ð
ھ
65
I'a

Beispiel		Kompo	Komponenten		n + c + D	Einstu- fung	Abtropfen	
Nr.	A (Gew.Z)	В (Gew.X)	C D (Gew.Z)	D (Gew.%)	(Gew.X)	nach UL 94	nicht bren- nend	brennend
11	ABS-20	B ₁₅	ر ₁ 10	D ₂ 10	30	00	nein	nein
12	ABS-45	^B 11 9	2 ¹ 2	D ₁	28	ΛΟ	netn	nein
13	ABS-45	B ₁₁ 10	ບິຣ	10	29	NO	nein	nein
14	ABS-45 68	B ₁₅	61 10	D ₁ 10	32	0A	netn	nein
Vergleichs- Versuche	<u>.</u>							
(nicht erfin- dungsgemäß)	ffn- 3)							
15	SAN-1	B ₁₁	ŧ		40	keine	Ĵв	g
16	SAN-1	!		D ₁			,	
	9	1	ī	40	40	keine	nein	a B C
17	ABS-20	B ₁₁					•	
	20	20	. 1	ı.	20	keine	nein	nein

Tabelle 2 Forts.

Beispiel Nr.			Komponenten		B + C + D	Einstu-	Abtropfen	
	A (Gew.%) (B (Gew.Z)	C (Gew.Z)	D (Gew.X)	(Gew.Z)	fung nach UL 94	nicht bren- nend	brennend
18	ABS-20		<u>ن</u>					
	09	ı	40	t	40	keine	· ·	
19	ABS-20			D,			5	5
	09	1	,	40	40	keine	nefn	, c
20	ABS-20	В, 1	ບ້					B
	09	202	20 20	i	. 40	keine	nein	1
21	ABS-20	В, 1		ໍດ				IIETII
	09	20	ı	1 20	. 40	keine	n to n	4
22	ABS-20		ပ်	Ď,			Hear	E
	09	i	70 70	20	40	keine	r jou	1
23	ABS-20	٠		Ď,	•			
	09	ı		707	40	keine	ā	4
24	ABS-45			D,			1	2
	55	ı	ı	45	45	keine	Į,	Ç
25	ABS-45		$^{\rm c}_{ m J}$	Bis(hydroxy- ethyl)phosphat	٠		5	g
	. 09	1	16	24	40	hotno	1700	•
26	ABS-20	B ₁₁		Melamin-	•			nein
	1			phosphat				
	55	10	Ι.	35	45	keine	nein	nefn

Ė

_	
•	
יי	
Ζ.	
5	
-	
N	
•	
ø	
ĭ	
-	
ø	
مَ	
Tab	
Ξ.	

Beispiel		Кошро	Komponenten		B + C + D	Einstu-	Abtropfen		
Nr.	A (Gew.Z)	B (Gew.7)	c (Gew.X)	D (Gew.Z)	(Gew .%)	nach UL 94	nicht bren- nend	brennend	
27 ABS-20 B ₁₁ 60 20	ABS-20 60	B ₁ 12	1	Exolith 20	40	keine	nein	nein	
28	ABS-20 60	B ₁₁ 20	ر1 10	Exolith 10	07	keine	nein	nein	
29.	ABS-20 60	B ₁ 1220	101	Phoscheck P/30 10	40	keine	nein	nein	
30	ABS-20 60	τ	ī	Weston XP 1668 40	40	keine	nein	Ja	
3.1	ABS-45 60	1	ı	Weston XP 1668 40	, 0 , 04	keine	nein	nein	
32	ABS-20	B ₁ 11	t	Weston XP 1668 20	30	keine	nein	nein	
33	SAN-3	1	t	Х <i>Р</i> Н 40	40	keine	nein	af.	.1
34	SAN-3	B ₁₁ 10	c ₁	XFH 10	ಜ	V2	nein	g	IJ
35	ABS-20 60	1	ī	ХРН 40	04	keine	nein	at	

Tabelle 2 Forts.

Beispiel		Кошро	Komponenten		B + C + D	Einstu-	Abtropfen	
	A (Gew.Z) (B (Gew.Z)	B C D (Gew.Z) (Gew.Z) (Gew.Z)	D (Gew.Z)	(Gew.Z)	fung nach UL 94	nicht bren- nend	brennend
. 96	ABS-20	B ₁₁	<u>၂</u>	XFH				
	20	101	10,	10	30	keine	netn	18
37	ABS-45		•					1
	09		1	ı	40	keine	nein	1a
38	ABS-45	B ₁₁	5	XFH	•			ה
	70	10	10	10	30	keine	netn	Ĵa

Patentansprüche

1. Halogenfreie, flammgeschützte, thermoplastische Formmasse, bestehend

- 22 -

05

mindestens einem halogenfreien thermoplastischen Harz (A) und mindestens einer weiteren halogenfreien Komponente

- dadurch gekennzeichnet, daß thermoplastische Harz (A) in einem Anteil von 30 bis 90 Gew.Z, bezogen auf die Formmasse aus A + B + C + D, zugegen ist, und daß sie als weitere Komponenten
 - (B) 1 bis 50 Gew.Z, bezogen auf die Formmasse aus A + B + C + D, mindestens ein Phenol/Aldehyd-Harz,

15

- (C) 1 bis 50 Gew.Z, bezogen die Formmasse aus A + B + C + D, mindestens eine Stickstoff enthaltende organische Verbindung und
- 20 (D) 3 bis 50 Gew.Z, bezogen auf die Formmasse aus A + B + C + D, mindestens eine Phosphor enthaltende organische Verbindung aufweist.
- Thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 1, <u>dadurch gekennzeichnet</u>,
 daß das thermoplastische Harz (A) in einem Anteil von 30 bis
 Gew.Z, bezogen auf die Formmasse aus A + B + C + D zugegen ist,
 und daß sie als weitere Komponenten
- (B) 5 bis 25 Gew.Z, bezogen auf die Formmasse aus A + B + C + D, 30 mindestens ein Phenol/Aldehyd-Harz,
 - (C) 5 bis 35 Gew.Z, bezogen auf die Formmasse aus A + B + C + D, mindestens eine Stickstoff enthaltende organische Verbindung und

- (D) 5 bis 35 Gew.Z, bezogen auf die Formmasse aus A + B + C + D, mindestens eine Phosphor enthaltende organische Verbindung aufweist.
- 40. 3. Thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Harz (A) ein Homo- oder Copolymerisat, auf-

gebaut aus mindestens einem Monomerenbaustein, aus der Gruppe von Ethylen, Propylen, Isobutylen, Amid, Ester, Oxymethylen, Styrol ist oder ein thermoplastisches Polyurethan darstellt.

- 05 4. Thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 3, <u>dadurch gekennzeichnet</u>, daß als thermoplastisches Harz (A) Styrolhomo- und copolymerisate, die gegebenenfalls auch eine Elastomerkomponente mit einer Glastemperatur, Tg, < 0°C enthalten können, eingesetzt werden.
- 10 5. Thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 1, <u>dadurch gekennzeichnet</u>, daß als Komponente (B) ein Phenol/Aldehyd-Harz verwendet wird, das aufgebaut ist aus
 - (b₁) mindestens einem Aldehyd der allgemeinen Formel (I)

 R^1 -CHO (I)

worin R^1 = H, C_1 - C_{10} -Alkyl, Cycloalkyl oder C_6 - C_{12} -Aryl- oder ω -Aryl- C_1 - C_3 -Alkylresten, darstellen

und

15

20

30

35

40

(b2) mindestens einem Phenol der allgemeinen Formel (II)

worin R² und R⁶ Wasserstoffatome darstellen und R³, R⁴ und R⁵ wahlweise Wasserstoff- oder C₁-C₂₀-Alkyl-Cycloalkyl-, C₆-C₁₀-Aryl-, C₁-C₆-Alkoxy-, Cycloalkoxi-, C₆-C₁₀-Phenoxi, Hydroxi-, Carbonyl-, Carboxi-, Cyano-, C₁-C₆-Alkylester-, C₆-C₁₀-Aryl-ester-, Sulfonsäure-, Sulfonsäureamin-, C₁-C₆-Sulfonsäurealkyl-ester-, C₆-C₁₀-Sulfonsäurearylester-, C₁-C₆-Alkyl- oder C₆-C₁₀-Arylphosphinsäure- und ihre C₁-C₆-Alkyl- oder C₆-C₁₀-Arylester, Phosphinsäure- und ihre Mono- und Di-C₁-C₆-Alkyl- oder -C₆-C₁₀-Arylester, O-Phosphorsäure- und ihre Mono- und Di-C₁-C₆-Alkyl-oder -C₆-C₁₀-Arylester oder -Aryl-C₁-C₆-Alkyl-Reste sein können, oder worin R² und R⁴ Wasserstoffatome darstellen und R³, R⁵ und R⁶ die vorstehend genannte Bedeutung haben, darstellen können.

- 6. Thermoplastische Formmasse nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß Phenol/Aldehyd-Harze (B) verwendet werden, die aus Formaldehyd und Phenol oder ein- oder mehrfachsubstituierten Alkylphenolen mit 2 bis 8 C-Atomen im Alkylrest oder deren Gemischen aufgebaut sind und die Molgewichte (Zahlenmittel) im Bereich von 500 bis 2000 aufweisen.
- 7. Thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (C) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Triazine, Triazolidine, Harnstoffe, Guanidine, Guanamine, Aminosäuren und Peptide oder von deren Derivaten und Salzen eingesetzt werden.
- 8. Formmasse gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß Triazinderivate eingesetzt werden.
- Thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (D) mindestens eine Phosphor enthaltende Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe der Phosphine, Phosphinoxide, Phosphinigsäuren, Phosphinsäuren, Phosphate, Hypophosphite, Hypodiphosphate oder der Amide der Phosphinsäure, der Phosphonsäure und der Phosphorsäure eingesetzt wird.
- 10. Thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet,
 daß cyclische und dicyclische Phosphite, Phosphonsäureester sowie
 Phosphorsäure-, Hypophosphit- und Hypodiphosphatester eingesetzt werden.
- 11. Verwendung von Formmassen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Form-30 teilen.
 - 12. Formteile aus Formmassen gemäß Anspruch 1.